

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP04/1222

### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 56-768.2

REC'D 09 DEC 2004

WIPO

PCT

Anmeldetag:

04. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber:

Universität Karlsruhe (TH), 76128 Karlsruhe/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach  
koordinierender Anionen, derartige Salze sowie  
deren Verwendung

IPC:

C 07 F, C 07 C, H 01 M

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 8. November 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

BEST AVAILABLE COPY

Klostermeyer

Anmelder: Universität Karlsruhe (TH)

"Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach koordinierender Anionen, derartige Salze sowie deren Verwendung"

Unser Zeichen: K 3063 - jh / eh

### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach koordinierender Anionen des Typs gemäß einer der nachstehenden Formeln (1), (2) oder (3):



derartige Salze schwach koordinierender Anionen sowie deren Verwendung.

Schwach koordinierende Anionen sind ein gegenwärtig viel bearbeitetes Fachgebiet, und zwar mit Ausrichtungen auf industrielle sowie Grundlagenanwendungen. Beispiele für deren Anwendung sind der Einsatz als Gegenion für einen kationischen Katalysator zur Verstärkung dessen katalytischer Aktivität, als Elektrolytsalze in Batterien, als Bestandteile in ionischen Flüssigkeiten oder als Leitsalze in der Elektrochemie. Wenn solche schwach koordinierenden Anionen besonders Fluor-reiche organische Reste aufweisen, eignen sich diese auch für die Herstellung von Katalysatoren, welche über eine Fluorphasenextraktion wiedergewonnen werden können.

Die im Stand der Technik bekannten schwach koordinierenden Anionen weisen entweder nachteilige Eigenschaften, wie beispielsweise mangelnde thermische und/oder hydrolytische Stabilität oder unzureichende Leitfähigkeit bzw. zu große koordinative Kräfte, auf oder sind nur in geringen Mengen verfügbar. So ist eine der auf

diesem Fachgebiet wohlbekanntesten Anionenklassen, die halogenierten Carbborate, nur nach vielstufiger Synthese in kleinen Mengen zugänglich (Gramm-Bereich). Ferner muss bei der Synthese des häufig verwendeten  $B(C_6F_5)_4^-$  Anions stark explosives  $C_6F_5Li$  als Zwischenprodukt verwendet werden.

5

Aus WO 00/53611 sind schwach koordinierende Anionen des Typs  $Al(OR)_4^-$  ( $OR$  = polyfluoriertes aliphatisches Alkoxid) bekannt.

10

Im Zuge weiterer Untersuchungen auf diesem Fachgebiet wurde beschrieben, daß sich in Gegenwart von extrem reaktiven Kationen ein Anion des Typs  $[(^FRO)_3Al-F-Al(OR^F)_3]^-$  bildet ( $^FRO$  = fluoriertes Alkoxid) (siehe M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4475; I. Krossing, *Dalton Trans.* **2002**, 500). Dieses fluoridverbrückte Anion  $[(^FRO)_3Al-F-Al(OR^F)_3]^-$  konnte bislang jedoch nur als Zersetzungsprodukt, beispielsweise bei der Reaktion von  $P_2I_4$  mit

15

$Ag[Al(OR^F)_4]$ , erhalten werden.

20

Dementsprechend ist derzeit kein effektiver Zugang zu derartigen, für industrielle Anwendungen interessanten Salzen mit schwach koordinierenden Anionen bekannt. Eine Analyse der Parameter des vorstehend angeführten Anions  $[(^FRO)_3Al-F-Al(OR^F)_3]^-$  sowie quantenchemische Rechnungen zeigen allerdings, daß es der beste bisher bekannte schwach koordinierende Anionentyp ist. Durch die erhöhte Anzahl an peripheren Fluoratomen [beispielsweise 54 Fluoratome für  $^FR = (F_3C)_3C$ ] ist das entsprechende fluoridverbrückte  $\{[(F_3C)_3CO]_3Al-F-Al[OC(CF_3)_3]_3\}^-$ -Anion noch schwächer koordinierend und stabiler gegen Ligandenabstraktion als das homoleptische  $\{Al[OC(CF_3)_3]_4\}^-$ -Anion mit nur 36 peripheren Fluoratomen.

25

30

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach koordinierender Anionen bereitzustellen, durch welches derartige Salze einfach und in sehr guter Ausbeute in einem beliebigen Maßstab hergestellt werden können.

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Ausführungs-

formen gelöst.

Insbesondere wird ein Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach koordinierender Anionen gemäß einer der nachstehenden Formeln (1), (2) oder (3) bereitgestellt:

5



10



worin in einem ersten Schritt eine Elementorganylverbindung  $XR_m$  mit einem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol  $^FROH$  in einem organischen, aprotischen Lösungsmittel umgesetzt wird und anschließend in einem zweiten Schritt die erhaltene Elementalkoxyverbindung  $X(OR^F)_m$  mit einem zur Abstraktion eines Fluorid-ions befähigten Fluoridsalz  $M_yY_z$ , gegebenenfalls unter  $XF_m$ -Katalyse, umgesetzt wird,

15

wobei X aus der Gruppe, bestehend aus B, Al, Ga, In, P, As und Sb, ausgewählt ist, M ein einwertiges oder zweiwertiges Kation ist,

20

m 3 oder 5 ist und

n 2 ist, wenn m 3 ist, bzw.

n 4 ist, wenn m 5 ist,

y 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, daß, wenn y 1 ist, Y ein einwertiges Anion ist, bzw. wenn y 2 ist, Y ein zweiwertiges Anion ist, und

25

z 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, daß, wenn z 1 ist, M ein einwertiges Kation ist, bzw. wenn z 2 ist, M ein zweiwertiges Kation ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach koordinierender Anionen gemäß einer der nachstehenden Formeln (1'), (2') oder (3') bereitgestellt:

30





5    worin im ersten Schritt eine Aluminiumtriorganylverbindung  $\text{AlR}_3$  mit einem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol  $^F\text{ROH}$  in einem organischen, aprotischen Lösungsmittel umgesetzt wird und anschließend im zweiten Schritt die erhaltene Aluminiumtrialkoxo-  
10    verbindung  $\text{Al}(\text{OR}^F)_3$  mit einem Tetrafluoroboratsalz  $\text{M}(\text{BF}_4)_z$ , gegebenenfalls unter  $\text{BF}_3$ -Katalyse, umgesetzt wird.

10

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann die Elementalkoxo-  
15    verbindung  $\text{X}(\text{OR}^F)_m$ , bevorzugt eine Aluminiumtrialkoxo-  
verbindung  $\text{Al}(\text{OR}^F)_3$ , mit dem zur Abstraktion eines Fluoridions befähigten Fluoridsalz  $\text{M}_y\text{Y}_z$ , bevorzugt einem Tetrafluoroboratsalz  $\text{M}(\text{BF}_4)_z$ , im zweiten Schritt im Verhältnis 1:1, wenn  $z$  1 ist, oder im Verhältnis 2:1, wenn  $z$  1 oder 2 ist, oder im Verhältnis 4:1, wenn  $z$  2 ist, umgesetzt werden.

15

Für das vorstehend genannte Umsetzungsverhältnis von 1:1, wenn  $z$  1 ist, oder 2:1, wenn  $z$  2 ist, bilden sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Salze schwach koordinierender Anionen gemäß der Formel (1) bzw. der Formel (1').

20

Für das vorstehend genannte Umsetzungsverhältnis von 2:1, wenn  $z$  1 ist, oder 4:1, wenn  $z$  2 ist, bilden sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen Salze schwach koordinierender Anionen gemäß den Formeln (2), (3), (2') bzw. (3').

25

Das im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete organische, aprotische Lösungsmittel unterliegt keiner spezifischen Beschränkung, sofern es nicht-koordinierend ist und keine Donoreigenschaften aufweist. Üblicherweise ist das Lösungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren aus der Gruppe, bestehend aus Alkanen, Aromaten und halogenierten Aromaten ausgewählt. Bevorzugt ist das Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Benzol, Toluol, Kresol, Chlorbenzol und Trichlorbenzol, ausgewählt.

30

Im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Elementorganylverbindung  $\text{XR}_m$  wie insbesondere eine Aluminiumtriorganylverbindung  $\text{AlR}_3$  mit einem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol  $^{\text{F}}\text{ROH}$  in vorstehend genanntem organischen, aprotischen Lösungsmittel umgesetzt. Der Rest R der Elementorganylverbindung ist dabei erfindungsgemäß bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, Phenyl und Toly, ausgewählt.

Der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte vorstehend genannte teilweise oder vollständig fluorierte Alkohol  $^{\text{F}}\text{ROH}$  weist bevorzugt einen Rest  $^{\text{F}}\text{R}$  auf, der aus der Gruppe, bestehend aus geradkettigen oder verzweigt-kettigen, teilweise oder vollständig fluorierten  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{10}$  Alkylgruppen, teilweise oder vollständig fluorierten  $\text{C}_6$  bis  $\text{C}_{20}$  Arylgruppen und teilweise oder vollständig fluorierten  $\text{C}_3$  bis  $\text{C}_{10}$  Cycloalkylgruppen, ausgewählt ist. Insbesondere bevorzugt sind die perfluorierten Gruppen davon.

Exemplarisch können als solche teilweise oder vollständig fluorierten Alkohole  $^{\text{F}}\text{ROH}$  die folgenden genannt werden:  $\text{HO-C}(\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{HO-C}(\text{R}^1)(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{HO-C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{CF}_3)$  und  $\text{HO-C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ , wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettige oder verzweigt-kettige, teilweise oder vollständig fluorierte  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{10}$  Alkylgruppen, teilweise oder vollständig fluorierte  $\text{C}_6$  bis  $\text{C}_{20}$  Arylgruppen und teilweise oder vollständig fluorierte  $\text{C}_3$  bis  $\text{C}_{10}$  Cycloalkylgruppen stehen, mit der Maßgabe, daß im Falle von  $\text{HO-C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)$  mindestens einer von  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  ein teilweise oder vollständig fluorierter Rest, wie vorstehend aufgeführt, ist. Besonders bevorzugt ist  $\text{HO-C}(\text{CF}_3)_3$  oder ein vorstehend genannter Alkohol  $\text{HO-C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ , der mindestens einen Rest  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  bzw.  $\text{R}^3$  aufweist, der eine perfluorierte  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{10}$  Alkylgruppe, insbesondere  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$  Alkylgruppe, wie z.B.  $-\text{C}_6\text{F}_{13}$  ist. Letztere eignen sich besonders im Hinblick auf eine spätere Fluorphasenextraktion von entsprechenden Salzen, die aus dem erfindungsgemäßen Verfahren resultieren.

Im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein zur Abstraktion eines

Fluoridions befähigtes Fluoridsalz  $M_yY_z$  eingesetzt. Dabei ist Y üblicherweise aus der Gruppe, bestehend aus  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SiF_6^{2-}$ ,  $SbF_4^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $AsF_4^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SnF_5^-$ ,  $SnF_6^{2-}$ ,  $GeF_5^-$  und  $GeF_6^{2-}$ , ausgewählt. Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein Tetrafluoroboratsalz  $M(BF_4)_z$  als zur Abstraktion eines Fluoridions befähigtes Fluoridsalz verwendet, worin M aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetallionen,  $In^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $NR'_4^+$ ,  $PR'_4^+$ , wobei  $R'$  jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen  $C_1$  bis  $C_{20}$ -Alkylrest oder unsubstituierten oder substituierten Arylrest, wie insbesondere Phenyl oder Toly, steht, und Imidazolium, ausgewählt ist, wenn  $z = 1$  ist, oder M aus der Gruppe der Übergangsmetalle, bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Rh^{2+}$  und  $Pt^{2+}$ , ausgewählt ist, wenn  $z = 2$  ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung wird

- 15
- i) im ersten Schritt die Aluminiumtriorganylverbindung  $AlMe_3$  mit dem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol  $^FROH$  in Pentan im Verhältnis 1:3 umgesetzt und anschließend im zweiten Schritt die erhaltene Aluminiumtrialkoxieverbindung  $Al(OR^F)_3$  mit einem Tetrafluoroboratsalz  $M(BF_4)_z$  im Verhältnis 20 1:1, wenn  $z = 1$  ist, oder im Verhältnis 2:1, wenn  $z = 2$  ist, unter Erhalten einer Verbindung gemäß der vorstehenden Formel (1') umgesetzt,
- 25
- ii) im ersten Schritt die Aluminiumtriorganylverbindung  $AlMe_3$  mit dem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol  $^FROH$  in Pentan im Verhältnis 1:3 umgesetzt und anschließend im zweiten Schritt die erhaltene Aluminiumtrialkoxieverbindung  $Al(OR^F)_3$  mit einem Tetrafluoroboratsalz  $M(BF_4)_z$  im Verhältnis 2:1, wenn  $z = 1$  ist, oder im Verhältnis 4:1, wenn  $z = 2$  ist, unter Erhalten einer Verbindung gemäß der vorstehenden Formel (2') umgesetzt, oder
- 30
- iii) im ersten Schritt die Aluminiumtriorganylverbindung  $AlMe_3$  mit dem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol  $^FROH$  in Heptan im Verhältnis 1:3 umgesetzt und anschließend im zweiten Schritt die erhaltene Aluminiumtrial-

koxyverbindung  $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$  mit einem Tetrafluoroboratsalz  $\text{M}(\text{BF}_4)_z$  im Verhältnis 2:1, wenn  $z$  1 ist, oder im Verhältnis 4:1, wenn  $z$  2 ist, unter Erhalten einer Verbindung gemäß der vorstehenden Formel (3') umgesetzt.

- 5 In den alternativen Ausführungsformen i) bis iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im ersten Schritt besonders bevorzugt ein vollständig fluorierter Alkohol  $^{\text{F}}\text{ROH}$  eingesetzt, worin  $\text{R}^{\text{F}}$   $(\text{F}_3\text{C})_3\text{C}$  ist.

- 10 Darüberhinaus wird in den vorstehend aufgeführten alternativen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens im zweiten Schritt bevorzugt ein Tetrafluoroboratsalz  $\text{MBF}_4$  eingesetzt, worin  $\text{M}$   $\text{Ag}^+$  oder  $\text{NBu}_4^+$  ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiter Salze mit einem schwach koordinierenden Anion, dargestellt durch die Formel (3):

15



worin  $\text{X}$  aus der Gruppe, bestehend aus B, Al, Ga, In, P, As und Sb, ausgewählt ist,  $\text{M}$  ein einwertiges oder zweiwertiges Kation ist,

- 20  $m$  3 oder 5 ist und

$n$  2 ist, wenn  $m$  3 ist, bzw.

$n$  4 ist, wenn  $m$  5 ist,

$z$  1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, daß, wenn  $z$  1 ist,  $\text{M}$  ein einwertiges Kation ist, bzw. wenn  $z$  2 ist,  $\text{M}$  ein zweiwertiges Kation ist, und

- 25 worin  $\text{M}$  aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetallionen,  $\text{In}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{NR}'_4^+$ ,  $\text{PR}'_4^+$ , wobei  $\text{R}'$  jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{20}$ -Alkylrest oder unsubstituierten oder substituierten Arylrest, wie insbesondere Phenyl oder Toly, steht, und Imidazolium, ausgewählt ist, wenn  $z$  1 ist, oder  $\text{M}$  aus der Gruppe der Übergangsmetalle, bevorzugt aus
- 30 der Gruppe, bestehend aus  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^{2+}$  und  $\text{Pt}^{2+}$ , ausgewählt ist, wenn  $z$  2 ist, und

$\text{R}^{\text{F}}$  aus der Gruppe, bestehend aus geradkettigen oder verzweigt-kettigen, teilweise



oder vollständig fluorierten C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub> Alkylgruppen, teilweise oder vollständig fluorierten C<sub>6</sub> bis C<sub>20</sub> Arylgruppen und teilweise oder vollständig fluorierten C<sub>3</sub> bis C<sub>10</sub> Cycloalkylgruppen, ausgewählt ist, wobei die perfluorierten Gruppen davon besonders bevorzugt sind .

5

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Salze mit einem schwach koordinierenden Anion, dargestellt durch die Formel (3'):



10

worin z, M und R<sup>F</sup> wie vorstehend definiert sind.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Salze mit der Formel (3) bzw. (3') ist M Ag<sup>+</sup> oder NBu<sub>4</sub><sup>+</sup> und R<sup>F</sup> (F<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C.

15

Die erfindungsgemäßen Salze mit schwach koordinierenden Anionen haben ein breites industrielles Anwendungsgebiet. Sie können als Hilfsstoffe in ionischen Flüssigkeiten oder in Li-Ionen-Batterien, in der Elektrochemie als inerte Leitsalze in beispielsweise Elektrolyten von Li<sup>+</sup>-Ionen oder in der homogenen Katalyse wie z.B. der Olefin-Polymerisation, der Metallocen-Katalyse, der Li<sup>+</sup>-Katalyse von organischen Reaktionen und anderen organischen Synthesen Anwendung finden. Somit betrifft ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung derartiger erfindungsgemäßer Salze insbesondere in ionischen Flüssigkeiten, in Li-Ionen-Batterien, als Leitsalz in der Elektrochemie oder in der homogenen Katalyse.

25

Die erfindungsgemäßen Anionen weisen gegenüber herkömmlichen Anionen Vorteile hinsichtlich Stabilität, schwacher Koordinationskraft und synthetischer Zugänglichkeit auf.

30

Darüberhinaus betrifft die vorliegende Erfindung die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach koordinierender Anionen als Zwischenprodukte erhaltbaren Elementalkoxyverbindungen, dargestellt durch die Formel (4):



(4)

worin X aus der Gruppe, bestehend aus B, Al, Ga, In, P, As und Sb, ausgewählt ist,

5 m 3 oder 5 ist und

$R^F$  aus der Gruppe, bestehend aus geradkettigen oder verzweigt-kettigen, teilweise oder vollständig fluorierten  $C_1$  bis  $C_{10}$ -Alkylgruppen, teilweise oder vollständig fluo-  
10 rierten  $C_6$  bis  $C_{20}$ -Arylgruppen und teilweise oder vollständig fluorierten  $C_3$  bis  $C_{10}$ -Cycloalkylgruppen, ausgewählt ist, wobei die perfluorierten Gruppen davon beson-  
ders bevorzugt sind. Exemplarisch können in Formel (4) als solche teilweise oder vollständig fluorierten Alkoxyreste ( $OR^F$ ) wiederum die folgenden genannt werden:

●  $O-C(CF_3)_3$ ,  $O-C(R^1)(CF_3)_2$ ,  $O-C(R^1)(R^2)(CF_3)$  und  $O-C(R^1)(R^2)(R^3)$ , wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettige oder verzweigtket-  
15 tige, teilweise oder vollständig fluorierte  $C_1$  bis  $C_{10}$  Alkylgruppen, teilweise oder voll-  
ständig fluorierte  $C_6$  bis  $C_{20}$  Arylgruppen und teilweise oder vollständig fluorierte  $C_3$   
bis  $C_{10}$  Cycloalkylgruppen stehen, mit der Maßgabe, daß im Falle von  $O-C(R^1)(R^2)(R^3)$  mindestens einer von  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  ein teilweise oder vollständig fluo-  
rierter Rest, wie vorstehend aufgeführt, ist. Besonders bevorzugt ist  $O-C(CF_3)_3$  oder  
ein vorstehend genannter Alkoxyrest  $O-C(R^1)(R^2)(R^3)$ , der mindestens einen Rest  $R^1$ ,  
20  $R^2$  bzw.  $R^3$  aufweist, der eine perfluorierte  $C_1$  bis  $C_{10}$  Alkylgruppe, insbesondere  $C_1$   
bis  $C_6$  Alkylgruppe, wie z.B.  $-C_6F_{13}$  ist.

● In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Element-  
alkoxyverbindungen mit der Formel (4) ist X Al und  $R^F$  wie vorstehend definiert.

25

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachstehenden, nicht-einschränkenden  
Beispiele weiter erläutert.

### Beispiele

30

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit von  $AlMe_3$  wurden sämtliche  
Arbeiten unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in entsprechenden Apparaturen

in einer N<sub>2</sub>-Inertgasatmosphäre mit Schlenk- und Handschuhbox-Techniken durchgeführt. Die Glasgeräte waren z.T. mit Hähnen der Fa. J. YOUNG bzw. mit Glasstopfen verschlossen und wurden vor Versuchsbeginn im Ölpumpenvakuum ausgeheizt. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet, destilliert, 5 entgast und unter Stickstoff über Molekularsieb (400 pm) aufbewahrt. Zur Bestimmung der bei den Reaktionen entstehenden Gasmengen wurde eine mit Wasser gefüllte, skalierte Glasröhre über einen Schlauch mit der Apparatur verbunden. Durch die Verdrängung des Wassers konnte auf die Gasvolumina geschlossen werden.

10

### NMR-Spektren

NMR-Spektren wurden unter Verwendung von CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen bei 20°C mittels eines BRUKER AC 250 Spektrometers aufgenommen, als Referenz wurde SiMe<sub>4</sub> 15 (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) und AlCl<sub>3</sub> (<sup>27</sup>Al) verwendet. Die Verschiebungen sind in ppm angegeben.

s = singulett, d = dublett, q = quartett, m = multipllett; J = Kopplungskonstante (Hz)

### HiResESI-Spektren

20

HiResESI-Spektren wurden unter Verwendung von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen bei 20°C mittels eines IonSpec Ultima FT-ICR-MS aufgenommen.

In den folgenden Beispielen steht R<sup>F</sup> für (F<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C.

25

### **Beispiel 1**

#### Darstellung von Ag[F-Al(OR<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]

30



In einem 250 ml Zweihalskolben, der mit einem mittels Kryostaten auf -20°C

- gekühlten Rückflußkühler ausgestattet ist, werden bei 0°C 1,40 ml (2,82 mmol)  $\text{AlMe}_3$  (gelöst in n-Heptan, c = 2,0 mol/l) in ca. 20 ml Pentan vorgelegt. Anschließend werden 1,18 ml (8,47 mmol) an Alkohol  $\text{R}^{\text{F}}\text{OH}$  unter weiterem Rühren zugetropft. Nach vollständiger Methanbildung (190 ml; 100 %) gibt man zu der Mischung aus dem bereits gebildeten  $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$  auf einmal 0,550 g (2,82 mmol) festes hellbeiges  $\text{AgBF}_4$ -Salz mittels eines Schlenkgefäßes hinzu. Unter Rühren reagiert das Salz mit dem  $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$ , wobei sich ein hellbeiger Rückstand bildet. Nach der Gasbildung von  $\text{BF}_3$  (31 ml; 100 %) wird das Lösungsmittel im Hochvakuum bei 0°C entfernt. Zurück bleibt ein hellgelbes Pulver, welches konstant gewogen wird. Dieses lässt sich dem gewünschten Produkt  $\text{Ag}[\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$  zuordnen (Ausbeute: 2,375 g; 98%).

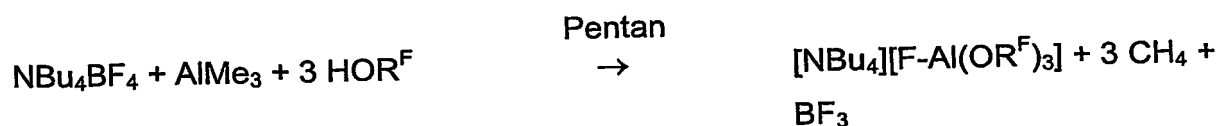
Tab. 1:  $^{13}\text{C}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Daten der Verbindung  $\text{Ag}[\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$

| Verb. / Fragment                          | NMR-Kern         | $\delta$ [ppm] exp.                   |
|---|------------------|---------------------------------------|
| $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$                | $^{13}\text{C}$  | 119,3 q; $^1J_{\text{CF}} = 290,0$ Hz |
| $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$                |                  | 80,6 breit                            |
| $[\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]^-$ | $^{27}\text{Al}$ | 41 d; $^1J_{\text{AlF}} = 67,6$ Hz    |

- Das HiResESI-Spektrum in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bestätigt für das Anion  $[\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]^-$  die theoretische Masse von 751.

## Beispiel 2

### Darstellung von $[\text{NBu}_4][\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$



25

In einem Zweihalskolben, der mit einem mittels Kryostaten auf -20°C gekühlten Rückflußkühler ausgestattet ist, werden ca. 20 ml Pentan und 1,40 ml (2,82 mmol)  $\text{AlMe}_3$  (gelöst in n-Heptan, c = 2,0 mol/l) vorgelegt. Bei 0°C werden unter Rühren und Rückfluss 1,18 ml (8,47 mmol)  $\text{R}^{\text{F}}\text{OH}$  zugetropft. Nach der vollständigen Methan-

5 bildung (190 ml; 100 %) entsteht weißes  $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$ . Nach Zugabe von 0,929 g (2,82 mmol) des weißen  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ -Salzes mittels eines Schlenkgefäßes bildet sich mit der Zeit ein heller Rückstand, der sich absetzt. Die Bildung von  $\text{BF}_3$ -Gas ist mit 62 ml (100 %) vollständig. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt ein helles festes Pulver zurück, welches konstant gewogen wird und dem Produkt  $[(\text{NBu}_4)[\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]]$  entspricht (Ausbeute: 2,394 g; 85%).

Tab. 2: NMR-Daten von  $[(\text{NBu}_4)[\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]]$

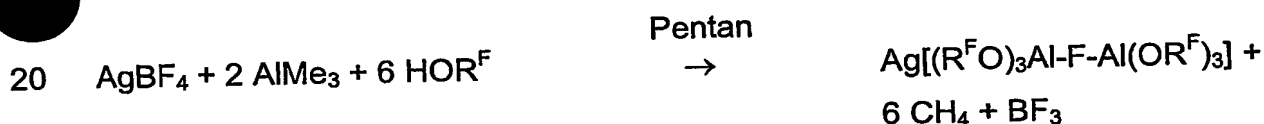
| Verb. / Fragment                          | NMR-Kern         | $\delta$ [ppm] exp.                   |
|---|------------------|---------------------------------------|
| $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$      | $^1\text{H}$     | 0,95 m + 1,37 m + 1,55 m + 3,05 m     |
| $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$                | $^{13}\text{C}$  | 121,6 q; $^1J_{\text{CF}} = 291,6$ Hz |
| $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$                |                  | 79,9 breit                            |
| $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$      |                  | 13,2 s + 19,6 s + 23,9 s + 58,9 s     |
| $[\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]^-$ | $^{27}\text{Al}$ | 42 s                                  |

10

Das HiResESI-Spektrum zeigt deutlich die Masse des entsprechenden  $[\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]^-$ -Anions bei 751 analog zu der Anionenmasse in der Silbersalzverbindung  $\text{Ag}[\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$  aus Beispiel 1.

### 15 Beispiel 3

#### Darstellung von $\text{Ag}[(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$



25 In einem 250 ml Zweihalskolben, der mit einem mittels Kryostaten auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlten Rückflußkühler ausgestattet ist, werden bei  $0^\circ\text{C}$  unter Rühren 1,40 ml (2,82 mmol)  $\text{AlMe}_3$  (gelöst in n-Heptan, c = 2,0 mol/l) in ca. 20 ml Pentan vorgelegt. Während der Zugabe von 1,18 ml (8,47 mmol)  $\text{R}^{\text{F}}\text{OH}$  entstehen 190 ml (100 %) an Methan. Nach abgeschlossener Gasentwicklung bildet sich weißes  $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$ . Das  $\text{AgBF}_4$ -Salz (0,275 g; 1,412 mmol) wird mittels eines Schlenkgefäßes zu dem

- Gemisch auf einmal zugegeben. Sofort bildet sich ein zäher hellbeiger Feststoff in einer überstehenden farblosen Lösung. Die Menge an entstehendem  $\text{BF}_3$ -Gas ist vollständig (31 ml; 100%). Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt ein beiges grobkörniges Pulver zurück, welches konstant gewogen wird und dem Produkt  $\text{Ag}[(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$  entspricht (Ausbeute: 1,939 g; 86%).

Tab. 3: NMR-Daten von  $\text{Ag}[(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$

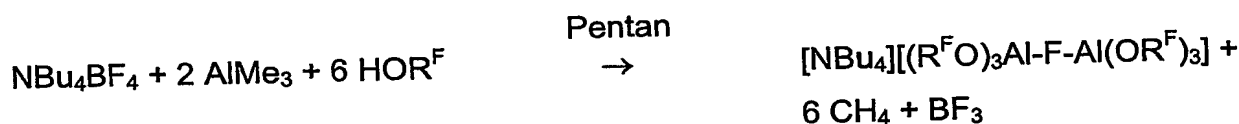
| Verb. / Fragment  | NMR-Kern         | $\delta$ [ppm] exp.                   |
|---|------------------|---------------------------------------|
| $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$  | $^{13}\text{C}$  | 120,9 q; $^1J_{\text{CF}} = 291,1$ Hz |
| $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$  |                  | 79,9 breit                            |
| $[(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$ | $^{27}\text{Al}$ | 34 s breit                            |

10

#### Beispiel 4

#### Darstellung von $[\text{NBu}_4][(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$

15



25

In einem 250 ml Zweihalskolben, der mit einem mittels Kryostaten auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlten Rückflußkühler ausgestattet ist, werden bei  $0^\circ\text{C}$  unter Rühren 1,40 ml (2,82 mmol)  $\text{AlMe}_3$  (gelöst in n-Heptan,  $c = 2,0$  mol/l) in ca. 20 ml Pentan vorgelegt. Während der Zugabe von 1,18 ml (8,47 mmol)  $\text{R}^{\text{F}}\text{OH}$  entstehen 190 ml (100 %) an Methan. Nach abgeschlossener Gasentwicklung bildet sich weißes  $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$ . Das  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ -Salz (0,464 g; 1,412 mmol) wird mittels eines Schlenkgefäßes zu dem Gemisch auf einmal zugegeben. Sofort bildet sich ein heller Rückstand. Die Menge an entstehendem  $\text{BF}_3$ -Gas ist vollständig (31 ml; 100%). Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt ein farbloser, leicht gelblicher Feststoff zurück, welcher konstant gewogen wird und dem Produkt  $[\text{NBu}_4][(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$  entspricht (Ausbeute: 2,17 g; 89%).

Tab. 4: NMR-Daten von  $[\text{NBu}_4][(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$ 

| Verb. / Fragment  | NMR-Kern         | $\delta$ [ppm] exp.                   |
|---|------------------|---------------------------------------|
| $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$  | $^1\text{H}$     | 0,98 m + 1,37 m + 1,55 m + 3,01 m     |
| $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$  | $^{13}\text{C}$  | 120,9 q; $^1J_{\text{CF}} = 291,2$ Hz |
| $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$  |                  | 80 breit                              |
| $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$  |                  | 13,2 s + 19,8 s + 24,0 s + 59,3 s     |
| $[(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]^+$ | $^{27}\text{Al}$ | 34 s breit                            |

5

**Beispiel 5**

Darstellung von  $[\text{NBu}_4][(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_2\text{-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$

- 10 In einem Zweihalskolben, der mit einem mittels Kryostaten auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlten Rückflußkühler ausgestattet ist, werden bei  $0^\circ\text{C}$  unter Rühren und Rückfluss 1,40 ml (2,82 mmol)  $\text{AlMe}_3$  (gelöst in n-Heptan, c = 2,0 mol/l) in ca. 30 ml Heptan vorgelegt. Unter weiterem Rühren gibt man 1,18 ml (8,47 mmol) an  $\text{R}^{\text{F}}\text{OH}$  tropfenweise hinzu. Es entsteht weißes  $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$ . Nach vollständiger Methanentwicklung gibt man auf
- 15 einmal 0,464 g (1,41 mmol) weißes  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ -Salz, gelöst in ca. 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu der Gemisch. Es bildet sich eine dunkelgelbe Lösung, in der sich wenig hellbeiger Niederschlag absetzt. Nach vollständiger Entstehung von  $\text{BF}_3$ -Gas (31 ml; 100 %) lässt man noch ca. eine Stunde bei  $0^\circ\text{C}$ iterrühren. Anschließend wird noch für 2 Stunden refluxiert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Zurück bleiben 2,453
- 20 g eines hellbeigen ölig-festen Rückstands, der aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert wird. Es ergibt sich das Produkt  $[\text{NBu}_4][(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_2\text{-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$ .

Tab. 5: NMR-Daten von  $[\text{NBu}_4][(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_2\text{-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$ 

| Verb. / Fragment  | NMR-Kern         | $\delta$ [ppm] exp.                                 |
|---|------------------|---|
| $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$  | $^1\text{H}$     | 0,95 m + 1,36 m + 1,49 m + 3,03 m                   |
| $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$  | $^{13}\text{C}$  | 13,3 s + 19,9 s + 24,1 s + 59,4 s                   |
| $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$  |                  | 120,9 q; $^1J_{\text{CF}} = 291,1 \text{ Hz}^{(1)}$ |
|   |                  | 121,9 q; $^1J_{\text{CF}} = 290,9 \text{ Hz}^{(2)}$ |
|   |                  | 120,8 q; $^1J_{\text{CF}} = 290,9 \text{ Hz}^{(3)}$ |
| $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$  |                  | 79,9 breit  |
| $[(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_2\text{-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]^-$ | $^{27}\text{Al}$ | 35 s, sehr breit                                    |



Anmelder: Universität Karlsruhe (TH)

"Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach koordinierender Anionen, derartige Salze sowie deren Verwendung"

Unser Zeichen: K 3063 - jh / eh

### Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach koordinierender Anionen gemäß einer der nachstehenden Formeln (1), (2) oder (3):



10

worin in einem ersten Schritt eine Elementorganylverbindung  $XR_m$  mit einem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol  $^FROH$  in einem organischen, aprotischen Lösungsmittel umgesetzt wird und anschließend in einem zweiten Schritt die erhaltene Elementalkoxyverbindung  $X(OR^F)_m$  mit einem zur Abstraktion eines Fluoridions befähigten Fluoridsalz  $M_yY_z$ , gegebenenfalls unter  $XF_m$ -Katalyse, umgesetzt wird,

15

wobei X aus der Gruppe, bestehend aus B, Al, Ga, In, P, As und Sb, ausgewählt ist,  
M ein einwertiges oder zweiwertiges Kation ist,  
m 3 oder 5 ist und

20

n 2 ist, wenn m 3 ist, bzw.  
n 4 ist, wenn m 5 ist,

y 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, daß, wenn y 1 ist, Y ein einwertiges Anion ist, bzw. wenn y 2 ist, Y ein zweiwertiges Anion ist, und  
z 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, daß, wenn z 1 ist, M ein einwertiges Kation ist, bzw. wenn z 2 ist, M ein zweiwertiges Kation ist.

25

2. Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach koordinierender Anionen

gemäß einer der nachstehenden Formeln (1'), (2') oder (3') nach Anspruch 1:



5



10

worin im ersten Schritt eine Aluminiumtriorganylverbindung  $AlR_3$  mit einem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol  $^FROH$  in einem organischen, aprotischen Lösungsmittel umgesetzt wird und anschließend im zweiten Schritt die erhaltene Aluminiumtrialkoxo-Verbindung  $Al(OR^F)_3$  mit einem Tetrafluoroboratsalz  $M(BF_4)_z$ , gegebenenfalls unter  $BF_3$ -Katalyse, umgesetzt wird.

15

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin die Aluminiumtrialkoxo-Verbindung  $Al(OR^F)_3$  mit dem Tetrafluoroboratsalz  $M(BF_4)_z$  im Verhältnis 1:1 umgesetzt wird, wenn  $z$  1 ist, oder im Verhältnis 2:1 umgesetzt wird, wenn  $z$  2 ist.

20

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin die Aluminiumtrialkoxo-Verbindung  $Al(OR^F)_3$  mit dem Tetrafluoroboratsalz  $M(BF_4)_z$  im Verhältnis 2:1 umgesetzt wird, wenn  $z$  1 ist, oder im Verhältnis 4:1 umgesetzt wird, wenn  $z$  2 ist.

25

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das organische, aprotische Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Benzol, Toluol, Kresol, Chlorbenzol und Trichlorbenzol, ausgewählt ist.

30

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin  $R$  ein Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, Phenyl und Toly, ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin  $R^F$  aus der

Gruppe, bestehend aus geradkettigen oder verzweigt-kettigen, teilweise oder vollständig fluorierten  $C_1$  bis  $C_{10}$ -Alkylgruppen, teilweise oder vollständig fluorierten  $C_6$  bis  $C_{20}$ -Arylgruppen und teilweise oder vollständig fluorierten  $C_3$  bis  $C_{10}$ -Cycloalkylgruppen, ausgewählt ist.

5

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin M aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetallionen,  $In^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $NR_4^+$ ,  $PR_4^+$ , wobei R' jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen  $C_1$  bis  $C_{20}$ -Alkylrest oder unsubstituierten oder substituierten Arylrest steht, und Imidazolium, ausgewählt ist, wenn z 1 ist, oder M aus der Gruppe, bestehend aus  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Rh^{2+}$  und  $Pt^{2+}$ , ausgewählt ist, wenn z 2 ist.

10

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin im ersten Schritt die Aluminiumtriorganylverbindung  $AlMe_3$  mit dem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol  $^FROH$  in Pentan im Verhältnis 1:3 umgesetzt wird und anschließend im zweiten Schritt die erhaltene Aluminiumtrialkoxyverbindung  $Al(OR^F)_3$  mit einem Tetrafluoroboratsalz  $M(BF_4)_z$  im Verhältnis 1:1, wenn z 1 ist, oder im Verhältnis 2:1, wenn z 2 ist, unter Erhalten einer Verbindung gemäß der vorstehenden Formel (1') umgesetzt wird.

15

20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin im ersten Schritt die Aluminiumtriorganylverbindung  $AlMe_3$  mit dem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol  $^FROH$  in Pentan im Verhältnis 1:3 umgesetzt wird und anschließend im zweiten Schritt die erhaltene Aluminiumtrialkoxyverbindung  $Al(OR^F)_3$  mit dem Tetrafluoroboratsalz  $M(BF_4)$  im Verhältnis 2:1, wenn z 1 ist, oder im Verhältnis 4:1, wenn z 2 ist, unter Erhalten einer Verbindung gemäß der vorstehenden Formel (2') umgesetzt wird.

25

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin im ersten Schritt die Aluminiumtriorganylverbindung  $AlMe_3$  mit dem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol  $^FROH$  in Heptan im Verhältnis 1:3 umgesetzt wird und anschließend im zweiten Schritt die erhaltene Aluminiumtrialkoxyverbindung  $Al(OR^F)_3$  mit dem Tetrafluoroboratsalz  $MBF_4$  im Verhältnis 2:1, wenn z

30

1 ist, oder im Verhältnis 4:1, wenn z 2 ist, unter Erhalten einer Verbindung gemäß der vorstehenden Formel (3') umgesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, worin  $R^F$   $(F_3C)_3C$  ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, worin M  $Ag^+$  oder  $NBu_4^+$  ist.

14. Salz mit schwach koordinierendem Anion, dargestellt durch die Formel (3):



worin X aus der Gruppe, bestehend aus B, Al, Ga, In, P, As und Sb, ausgewählt ist,

M ein einwertiges oder zweiwertiges Kation ist,

m 3 oder 5 ist und

n 2 ist, wenn m 3 ist, bzw.

n 4 ist, wenn m 5 ist,

z 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, daß, wenn z 1 ist, M ein einwertiges Kation ist, bzw. wenn z 2 ist, M ein zweiwertiges Kation ist, und

worin M aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetallionen,  $In^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $NR'_4^+$ ,  $PR'_4^+$ , wobei  $R'$  jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen  $C_1$  bis  $C_{20}$ -Alkylrest oder unsubstituierten oder substituierten Arylrest steht, und Imidazolium, ausgewählt ist, wenn z 1 ist, oder M aus der Gruppe, bestehend aus  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Rh^{2+}$  und  $Pt^{2+}$ , ausgewählt ist, wenn z 2 ist, und

$R^F$  aus der Gruppe, bestehend aus geradkettigen oder verzweigt-kettigen, teilweise oder vollständig fluorierten  $C_1$  bis  $C_{10}$ -Alkylgruppen, teilweise oder vollständig fluorierten  $C_6$  bis  $C_{20}$ -Arylgruppen und teilweise oder vollständig fluorierten  $C_3$  bis  $C_{10}$ -Cycloalkylgruppen, ausgewählt ist.

15. Salz mit schwach koordinierendem Anion nach Anspruch 14, dargestellt durch die Formel (3'):



worin z, M und  $R^F$  wie vorstehend definiert sind.

16. Salz nach Anspruch 14 oder 15, wobei M  $Ag^+$  oder  $NBu_4^+$  ist und  $R^F$   $(F_3C)_3C$  ist.

5

17. Verwendung eines Salzes nach einem der Ansprüche 14 bis 16 oder hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 in ionischen Flüssigkeiten, in Li-Ionen-Batterien, als Leitsalz in der Elektrochemie oder in der homogenen Katalyse.

10

18. Elementalkoxyverbindung, dargestellt durch die Formel (4):



15

worin X aus der Gruppe, bestehend aus B, Al, Ga, In, P, As und Sb, ausgewählt ist,

m 3 oder 5 ist und

$R^F$  aus der Gruppe, bestehend aus geradkettigen oder verzweigt-kettigen, teilweise oder vollständig fluorierten  $C_1$  bis  $C_{10}$ -Alkylgruppen, teilweise oder vollständig fluorierten  $C_6$  bis  $C_{20}$ -Arylgruppen und teilweise oder vollständig fluorierten  $C_3$  bis  $C_{10}$ -Cycloalkylgruppen, ausgewählt ist.

20

19. Elementalkoxyverbindung nach Anspruch 18, worin X Al ist.

25

Anmelder: Universität Karlsruhe (TH)

"Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach koordinierender Anionen, derartige Salze sowie deren Verwendung"

Unser Zeichen: K 3063 - jh / eh

### Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach koordinierender Anionen des Typs gemäß einer der nachstehenden Formeln (1), (2) oder (3):

5



10

derartige Salze schwach koordinierender Anionen sowie deren Verwendung.